

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】特開平 11-181355	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 181355
(43) 【公開日】平成 11 年 (1999) 7 月 6 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) July 6 day
(54) 【発明の名称】耐熱性撥水コーティング層を有する 材料	(54) [Title of Invention] IT POSSESSES HEAT RESISTANCE WATER-REPELANT COATING LAYER MATERIAL
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C09D183/12	C09D183/12
C03C 17/30	C03C 17/30
// C08G 77/24	// C08G 77/24
【F1】	[F1]
C09D183/12	C09D183/12
C03C 17/30 B	C03C 17/30 B
C08G 77/24	C08G 77/24
【審査請求】未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 2	[Number of Claims] 2
【出願形態】 FD	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 8	[Number of Pages in Document] 8
(21) 【出願番号】特願平 9-363707	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 363707
(22) 【出願日】平成 9 年 (1997) 12 月 17 日	(22) [Application Date] 1997 (1997) December 17 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 390023674	[Applicant Code] 390023674
【氏名又は名称】イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー	[Name] E.I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
【氏名又は名称原語表記】E. I. DU PONT D E NEMOURS AND COMPANY	[Name or Name in Original Language] E.I Du Pont de Nemours and Company
【住所又は居所】アメリカ合衆国、デラウェア州、ワイ	[Address] United States Of America , Delaware State , Wilming

ルミントン、マーケット・ストリート 1007

## (72) 【発明者】

【氏名】高橋辰宏

【住所又は居所】栃木県宇都宮市清原工業団地19番地  
2 デュポン株式会社 中央技術研究所内

## (72) 【発明者】

【氏名】岩戸聰子

【住所又は居所】栃木県宇都宮市清原工業団地19番地  
2 デュポン株式会社 中央技術研究所内

## (74) 【代理人】

【弁理士】

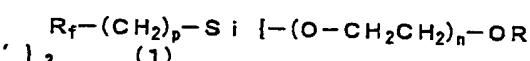
## (57) 【要約】

【課題】フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材に塗布乾燥することにより得られた耐熱性撥水コーティング層を有する材料を提供することを目的とする。

【解決手段】界面活性剤の存在下で生成したフルオロカーボンシラン加水分解物と、シリケートとを含有する水性エマルジョンのpHを調整した後、基材に塗布乾燥して、基材表面に耐熱性撥水コーティング層を形成した材料を製造した。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】



(R<sub>f</sub>は炭素原子が3~18個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数のR'は炭素原子が1~3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、p=2~4、およびn=2~10である。)により表される少なくとも1種のフルオロカーボンシランから界面活性剤の存在下で生成された加水分解物と、।



(RはOCH<sub>3</sub>、OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、および(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub> (m=1~10)からなる群から選択される1

ton and Market Street 1007

## (72) [Inventor]

[Name] Takahashi Tatsu Hiroshi

[Address] Inside of Tochigi Prefecture Utsunomiya City Kiyohara industrial park 19 address 2 Du Pont Kabushiki Kaisha Central Technical Research Laboratory

## (72) [Inventor]

[Name] Iwato Satoko

[Address] Inside of Tochigi Prefecture Utsunomiya City Kiyohara industrial park 19 address 2 Du Pont Kabushiki Kaisha Central Technical Research Laboratory

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

## (57) [Abstract]

[Problem] It designates that material which possesses heat resistance water-repellant coating layer which is acquired fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion by coating and drying doing in substrate is offered as objective.

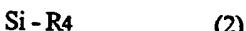
[Means of Solution] After adjusting pH of aqueous emulsion which contains with fluorocarbon silane hydrolysate and silicate which are formed under existing of surfactant, coating and drying doing in substrate, it produced material which formed heat resistance water-repellant coating layer in the substrate surface.

## [Claim(s)]

## [Claim 1]



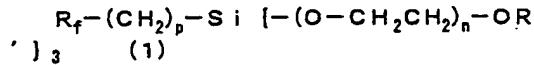
Hydrolysate which from fluorocarbon silane of at least 1 kind which is displayed by the(Rf carbon atom 3 to 18 is perfluoroalkyl group or mixture of those, R' of the plural carbon atom is same of 1 to 3, or alkyl group which differs is p=2 to 4, and n=2 to 10.) is formed under existing of surfactant and,



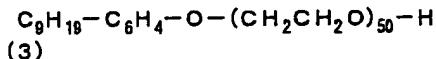
is displayed by (R is basis above 1 or 2 which is selected from group which consists of OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

または2以上の基である。)により表されるシリケートと、を含有する水性エマルジョンであり、該水性エマルジョン中の前記フルオロカーボンシランの含有量が0.1～20重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が0.3～10であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が1：1～10：1であり、且つ該水性エマルジョンのpHを7以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする材料。

## 【請求項2】



(R<sub>f</sub>は炭素原子が3～18個のバーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数のR'は炭素原子が1～3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、p=2～4、およびn=2～10である。)により表される少なくとも1種のフルオロカーボンシランから



により表されるノニオン系界面活性剤の存在下で生成された加水分解物と、|



(RはOCH<sub>3</sub>、OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、および(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>(m=1～10)からなる群から選択される1または2以上の基である。)により表されるシリケートと、を含有する水性エマルジョンであり、該水性エマルジョン中の前記フルオロカーボンシランの含有量が0.1～20重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が0.3～10であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が1：1～10：1であり、且つ該水性エマルジョンのpHを4以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする材料。|

mOCH<sub>3</sub>(m=1 to 10). ) silicate which, Being a aqueous emulsion which is contained, to be, content of aforementioned fluorocarbon silane in said aqueous emulsion being 0.1 to 20 wt%, to be, molar proportion of aforementioned silicate for aforementioned fluorocarbon silane was the 0.3 to 10, weight ratio of aforementioned fluorocarbon silane and the aforementioned surfactant which is used in order to form it's hydrolysate was the 1:1 to 10:1, coating and drying doing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion which adjusted the pH of and said aqueous emulsion 7 or greater in surface of at least one of substrate, material which designates that it possesses heat resistance water-repellent coating layer which it formed as feature.

## [Claim 2]



Is displayed by (Rf carbon atom 3 to 18 is perfluoroalkyl group or mixture of those, R' of the plural carbon atom is same of 1 to 3, or alkyl group which differs is p=2 to 4, and n=2 to 10. ) from fluorocarbon silane of at least 1 kind which



Hydrolysate which is formed under existing of nonionic surfactant which is displayed by and,



Is displayed by (R is basis above 1 or 2 which is selected from group which consists of OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>(m=1 to 10). ) silicate which, Being a aqueous emulsion which is contained, to be, content of aforementioned fluorocarbon silane in said aqueous emulsion being 0.1 to 20 wt%, to be, molar proportion of aforementioned silicate for aforementioned fluorocarbon silane was the 0.3 to 10, weight ratio of aforementioned fluorocarbon silane and the aforementioned surfactant which is used in order to form it's hydrolysate was the 1:1 to 10:1, coating and drying doing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion which adjusted the pH of and said aqueous emulsion 4 or more in surface of at least one of substrate, material which designates that it possesses heat resistance water-repellent coating layer which it formed as feature.

## [Description of the Invention]

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを塗布して形成した耐熱性撥水コーティング層を有する材料に関する、さらに詳しくは、pHを調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを金属板、ガラス板、セラミック板などに塗布乾燥することにより、基材表面に撥水性であり且つ優れた耐熱性を有するコーティング層を形成した材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】基材の表面に撥水撥油性を提供することができるシラン含有水溶液については種々の提案がなされている。ガラス基板表面に撥水性の透明被膜を形成し、撥水性ガラスを製造するために、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で表されるシリコンアルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基で置換された置換シリコンアルコキシドと、アルコールと、水と、酸または塩基とを混合した溶液を用いる方法が開発されている(特開平4-338137号)。しかしながら、一部がフルオロアルキル基で置換されたシリコンアルコキシドはアルコール／水系の溶媒に溶けにくいため、濃度を高くすることができないという問題がある。さらに、この水溶液は、シリコンアルコキシドとアルコールを含有する溶液に酸または塩基が含有されているために、反応が時間とともに進行して粘度が上昇してしまうことから、その貯蔵性がよくないという問題もある。さらにまた、アルコールを使用するという点で環境に良くないという問題もある。特別なキュアリング操作を必要とせずに、基材に撥水撥油性を提供することができる優れた加水分解性アルコキシラン化合物のエマルジョンが開発されている(米国特許第5,550,184号公報)。しかしながら、用途によっては塗布表面の耐熱性についてさらなる改良が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記課題を解決すべく、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを塗布乾燥することにより、優れた撥水性および耐熱性のコーティング層を有する材料を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に基づく耐熱性撥水コーティング層を有する材料は、

[Technological Field of Invention] This invention, applying fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion, regards material which possesses heat resistance water-repellant coating layer which it formed, furthermore details are the water repellency in substrate surface fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion which adjusted pH by the coating and drying doing in metal sheet, glass sheet and ceramic sheet etc, and it regards material which formed coating layer which possesses heat resistance which is superior.

## [0002]

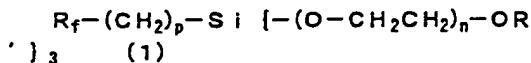
[Prior Art] Various proposition has done concerning silane-containing aqueous solution which can offer the water and oil repellency to surface of substrate. transparent coating of water repellency is formed in glass substrate surface, in order to produce the water-repellent glass, method which uses solution which mixes with substituted silicon alkoxide and the alcohol and water and acid or base where portion of silicon alkoxide and the alkoxy group which are displayed with  $\text{Si}(\text{OR})_4$  is substituted with the fluoroalkyl group is developed, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-338137 number). But, there is a problem that to dissolve it damages silicon alkoxide where part is substituted with fluoroalkyl group difficult in solvent of alcohol / water-based, it is not possible to make concentration high. Furthermore, as for this aqueous solution, because acid or base is contained in the solution which contains silicon alkoxide and alcohol, reaction advancing, with time there is also a problem that from fact that viscosity rises, the storage property is not good. Furthermore there is also a problem that is not good to environment in the point that and, you use alcohol. Necessity do, can offer water and oil repellency to substrate emulsion of hydrolyzable alkoxy silane compound which is superior is developed special curing operation, (U.S. Patent No. 5,550,184 disclosure). But, further improvement is desired concerning heat resistance of applied surface depending upon application.

## [0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Then, this invention, in order that above-mentioned problem is solved, designates that material which possesses coating layer of water repellency and the heat resistance which are superior by coating and drying doing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion, is offered as objective.

## [0004]

[Means to Solve the Problems] As for material which possesses heat resistance water-repellant coating layer which is based on this invention in order to solve above-mentioned problem,

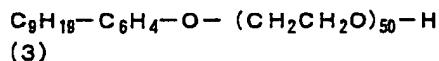


(R<sub>f</sub>は炭素原子が3~18個のパーカロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数のR'は炭素原子が1~3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、p=2~4、およびn=2~10である。)により表される少なくとも1種のフルオロカーボンシランから界面活性剤の存在下で生成された加水分解物と、|



(RはOCH<sub>3</sub>、OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、および(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>(m=1~10)からなる群から選択される1または2以上の基である。)により表されるシリケートと、を含有する水性エマルジョンであり、該水性エマルジョン中の前記フルオロカーボンシランの含有量が0.1~20重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が0.3~10であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が1:1~10:1であり、且つ該水性エマルジョンのpHを7以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする。

【0005】また、他の本発明に基づく耐熱性撥水コーティング層を有する材料は、前記フルオロカーボンシラン加水分解物を生成するために使用される界面活性剤が



により表されるノニオン系界面活性剤であり、前記フルオロカーボンシランの含有量が0.1~20重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が0.3~10であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が1:1~10:1であり、且つ該水性エマルジョンのpHを4以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする。本明細書中、耐熱性撥水コーティング層とは、本発明において用いられるフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材に塗布乾燥して得られた材料を、少なくとも350°Cの温度条件下に5時間放置した後においても、そのコーティング層表面の撥水角がほとんど



Hydrolysate which from fluorocarbon silane of at least 1 kind which is displayed by the R<sub>f</sub> carbon atom 3 to 18 is perfluoroalkyl group or mixture of those, R' of the plural carbon atom is same of 1 to 3, or alkyl group which differs is p=2 to 4, and n=2 to 10. ) is formed under existing of surfactant and,



Is displayed by (R is basis above 1 or 2 which is selected from group which consists of OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>(m=1 to 10). ) silicate which, Being a aqueous emulsion which is contained, to be, content of aforementioned fluorocarbon silane in said aqueous emulsion being 0.1 to 20 wt%, to be, molar proportion of aforementioned silicate for aforementioned fluorocarbon silane was the 0.3 to 10, weight ratio of aforementioned fluorocarbon silane and the aforementioned surfactant which is used in order to form it's hydrolysate was the 1:1 to 10:1, coating and drying doing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion which adjusted the pH of and said aqueous emulsion 7 or greater in surface of at least one of substrate, it designates that it possesses heat resistance water-repellent coating layer which it formed as feature.

[0005] In addition, as for material which possesses heat resistance water-repellent coating layer which is based on other this invention, surfactant which is used in order to form the aforementioned fluorocarbon silane hydrolysate,

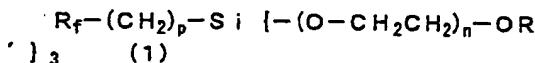


Being a nonionic surfactant which is displayed by to be, content of aforementioned fluorocarbon silane being 0.1 to 20 wt%, to be, molar proportion of aforementioned silicate for aforementioned fluorocarbon silane was the 0.3 to 10, weight ratio of aforementioned fluorocarbon silane and the aforementioned surfactant which is used in order to form it's hydrolysate was the 1:1 to 10:1, coating and drying doing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion which adjusted the pH of and said aqueous emulsion 4 or more in surface of at least one of substrate, it designates that it possesses heat resistance water-repellent coating layer which it formed as feature. In this specification, heat resistance water-repellent coating layer, regarding to this invention, coating and drying doing the fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion which is used in substrate, after 5 hours leaving

変化しないことをいう。

## [0006]

【発明の実施の形態】耐熱性撥水コーティング層を形成する水性エマルジョンにおいては、加水分解性アルコキシシラン化合物の中、



で表され、R<sub>f</sub>は炭素原子が3～18個のバーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数のR'は炭素原子が1～3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、p=2～4、およびn=2～10であるフルオロカーボンシランが用いられる。好ましくは、R<sub>f</sub>は平均で8～12個の炭素原子を有する混合されたバーフルオロアルキル基であり、R'はメチルであり、p=2、およびn=2～4である。さらに好ましくはn=2～3である。nが2であるとき、好ましいフルオロカーボンシラン加水分解物は、バーフルオロアルキルエチルトリス(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)シランの加水分解物であり、nが3であるとき、好ましいフルオロカーボンシラン加水分解物は、2-バーフルオロアルキルエチルトリス(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)シランの加水分解物である。このようなフルオロカーボンシランは公知の方法により製造される。2種以上のフルオロカーボンシランを混合して使用してもよい。

【0007】本発明の水性エマルジョンは、耐熱性を向上させるために、前記フルオロカーボンシランの加水分解物と共に重合する成分を含有する。水中で加水分解し、溶化するという点から、本発明では、



で表され、RはOCH<sub>3</sub>、OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、および(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>(m=1～10)からなる群から選択される1または2以上の基であるシリケートが用いられる。油溶性のSi-(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>またはSi-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を水に溶解させることは、従来、水／アルコール系のみで行われていたが、通常、3時間以上攪拌することにより水でも加水分解し溶解することが見出された。加水分解されたフルオロカーボンシラン水性エマルジョンとの攪拌時間を短縮でき簡単に調整できるという観点より、Si-[ (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(m=1～3)で表される水溶性のシリケートがより好ましく、Si-[ (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>で表される水溶性のシリケートが特に好ましい。|

material which it acquires, at least under temperature condition of the 350 °C in, it means that water repellency angle of coating layer surface does not change for the most part.

## [0006]

【Embodiment of Invention】 Regarding aqueous emulsion which forms heat resistance water-repellent coating layer, in hydrolyzable alkoxy silane compound,



So it is displayed, Rf carbon atom 3 to 18 is perfluoroalkyl group or thermixture of those, it can use fluorocarbon silane where R' of multiple carbon atom is the same of 1 to 3, or alkyl group which differs is p=2 to 4, and the n=2 to 10. It is a perfluoroalkyl group where preferably and Rf being even, have carbon atom of 8 to 12 and are mixed, R' is methyl, is p=2, and the n=2 to 4. Furthermore it is a preferably n=2 to 3. When n is 2, when desirable fluorocarbon silane hydrolysate is hydrolysate of the perfluoroalkyl ethyl tris(2-(2-methoxy ethoxy)ethoxy) silane, n is 3, desirable fluorocarbon silane hydrolysate is hydrolysate of the 2-perfluoroalkyl ethyl tris(2-(2-(2-methoxy ethoxy)ethoxy)ethoxy) silane. This kind of fluorocarbon silane is produced by known method. Mixing fluorocarbon silane of 2 kinds or more, it is possible to use.

[0007] Aqueous emulsion of this invention heat resistance in order to improve, contains the component which is copolymerized with hydrolysate of aforementioned fluorocarbon silane. Hydrolysis it does at underwater, to converts from point that, with this invention,



So it is displayed, as for R it can use silicate which is above 1 or 2 which is selected from group which consists of OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, and (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>(m=1 to 10). Melting Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> or Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> of oil-soluble in water, until recently, was done with only water/alcohol system, but hydrolysis it did even with water by usually, 3 hours or more agitating and it was discovered that it melts. From viewpoint that, it can shorten mixing time of fluorocarbon silane aqueous emulsion which the hydrolysis is done and can adjust simply water soluble silicate which is displayed with the Si-[ (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>(m=1 to 3) is more desirable, water soluble silicate which is displayed with the Si-[ (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> especially is desirable.

【0008】本発明の水性エマルジョンにおいて使用される界面活性剤は安定なフルオロカーボンシラン加水分解物を形成する。エマルジョンは実質的に全体的に加水分解された状態にアルコキシランを保ち、そしてその加水分解されたアルコキシラン化合物の自己結合を抑制するのに十分に高いHLB値を有する有効量の界面活性剤の存在下で、水中で加水分解可能なアルコキシランを乳化することにより得られる。本発明において使用可能な界面活性剤は、アニオン型、カチオン型、非イオン型、および両性型から選択することができる。好みしい界面活性剤は、HLBの値が12より大きく、さらに好みしくは16より大きいものである。12から16のHLB値を有する界面活性剤を使用する場合には、安定なエマルジョンするために、通常、非常に多量の界面活性剤を配合しなければならない。上記のHLB値を満足すれば、相溶性の2種以上の界面活性剤を混合して用いてもよい。

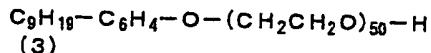
【0009】非イオン型のHLB値は、米国のアトラス社（現在ICIアメリカ社）のグリフィン氏により創案された計算式などにより計算で求めることができるが、アニオン型やカチオン型の場合は、今のところ計算により求める方法がない。しかしながら、アトラス社ではHLB値が変化すると乳化性が敏感に変化することに着目して、標準の油の乳化実験によって実験的にHLB値を決定する方法を確立して発表している。アトラス社以外にもHLB値を実験的に決定する方法が確立されているが、いずれの実験方法を採用してもアニオン型やカチオン型のHLB値は16より大きくなる。具体的には、 $R_f - CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ 、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ などのノニオン系界面活性剤、 $R_f - CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ などのカチオン系界面活性剤、 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OSO_3^-NH_4^+$ 、 $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ などのアニオン系界面活性剤を挙げることができる。 $R_f$ はパーカルオロアルキル基であり、通常、3～18個の炭素原子を有する。界面活性剤は、水性エマルジョンを基材に塗布して乾燥した後には、熱エージングによって、界面活性剤の化学構造の中、少なくとも親水部分の構造は通常失われるが、より短時間の熱エージングで失われるような親水部分を有するものが好みしい。ポリエチレングリコールの親水部分は、乾燥により分解して短時間で消失することから、具体的には界面活性剤の分子鎖中にポリエチレングリコールを有するノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0008] Surfactant which is used in aqueous emulsion of this invention stability forms the fluorocarbon silane hydrolysate. emulsion maintains alkoxysilane at state which hydrolysis is done substantially in entire, and under existing of surfactant of the effective amount which in order to control selfcondensation of alkoxysilane compound which hydrolysis done possesses high HLB value in fully, is acquired by emulsifying hydrolyzable alkoxysilane at underwater. Regarding to this invention, it can select useable surfactant, from anionic type, the cationic type, nonionic type, and amphoteric type. As for desirable surfactant, value of HLB is larger than the 12, furthermore it is something which is larger than preferably 16. When surfactant which possesses HLB value of 12 to 16 is used, in order to make stable emulsion, usually, surfactant of large amount must be combined very. If above-mentioned HLB value is satisfied, mixing surfactant of the 2 kinds or more of compatibility, it is possible to use.

[0009] As for HLB value of nonionic type, it is possible to seek in calculation, with computational formula etc which is originated by Griffin person of the Atlas corporation (Presently ICI America corporation) of United States, but in case of anionic type and the cationic type, there is not a method which is sought with calculation for the present. But, when at Atlas corporation HLB value changes, paying attention to emulsifiability changing sensitively, establishing method which decides experimentally HLB value with emulsification experiment of oil of the standard, it has announced. experimentally is decided method which has been established HLB value in addition to Atlas corporation, but adopting whichever experimental method, the HLB value of anionic type and cationic type becomes larger than 16. Concretely,  $R_f - CH_2CH_2 - O - (CH_2CH_2O)_{11} - H$ ,  $C_9H_{19} - C_6H_4 - O - (CH_2CH_2O)_{50} - H$  or other nonionic surfactant,  $R_f - CH_2CH_2SCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$  or other cationic surfactant,  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4SO_3^-NH_4^+$  and  $C_{12}H_{27}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$  or other anionic surfactant can be listed.  $R_f$  is perfluoroalkyl group, usually, 3 to 18 it possesses the carbon atom. As for surfactant, applying aqueous emulsion to substrate, after drying, in the chemical structure of surfactant, structure of hydrophilic part amount is usually lost at least by heat ageing, but from, those which possess hydrophilic part kind of amount which is lost with heat ageing of short time are desirable. As for hydrophilic part amount of polyethylene glycol, disassembling with drying, from the fact that it disappears with short time, concretely you can list the nonionic surfactant etc which possesses polyethylene glycol in molecular chain of surfactant.

**[0010]** 水性エマルジョン中のフルオロカーボンシランの含有量は、少なくとも0.1重量%、好ましくは2~20重量%、さらに好ましくは7~15重量%である。0.1重量%より少ないと撥水性が不十分であり、20重量%より多くなると水性エマルジョンの安定性が得られにくい。フルオロカーボンシランに対するシリケートのモル分率は、0.3~10である。モル分率が0.3より小さくと、コーティング層の耐熱性が不十分であり、一方、10より大きいと、水性エマルジョンがゲル化してしまいコーティング層の耐熱性が損なわれてしまう。水性エマルジョンの取り扱いやすさという点から、安定な水性エマルジョンを得るために、フルオロカーボンシランに対するシリケートのモル分率が0.3~5が好ましく、0.4~2がさらに好ましい。水性エマルジョン中のフルオロカーボンシランとその加水分解物の形成に使用される界面活性剤との重量比は、1:1~10:1であり、好ましくは10:2~10:5であり、さらによくは10:3である。界面活性剤の割合が低すぎると水性エマルジョンを安定に保つことができず、割合が高すぎると乾燥後も親水性基が基材上に残りやすく、良好な撥水性を提供することができない。

**[0011]** 本発明者らは、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材に塗布乾燥して形成したコーティング層が350°Cで5時間経過後も撥水性を保つような耐熱性にするためには、驚くべきことに、水性エマルジョンのpHをアルカリ性に調整する必要があることを見出した。pHの値が高い程、耐熱性は向上し、pHを11以上に調整することが好ましい。但し、フルオロカーボンシランの加水分解物を形成させるために界面活性剤として、



により表されるノニオン系界面活性剤を用いた場合には、水性エマルジョンのpHを4以上に調整することにより耐熱性撥水コーティング層が得られることがわかった。尚、pHの調整はアンモニア水などの適当なアルカリを用いて行う。本発明の水性エマルジョンは、顔料、殺生物剤、紫外線吸収剤、および酸化防止剤などの添加剤を、水性エマルジョンの特性およびコーティング層の耐熱性に影響を及ぼさない範囲で含有することができる。

**[0012]** 本発明で使用される基材は、アルミニウム、ステンレスなどの金属板、ガラス板、セラミックタイル、煉瓦、コンクリート、石などの高温条件下で使用可能な基材である。基材への水性エマルジョンの塗布は、ディッピング法、スプレー法、スピンドルコート法など公知の方法により行う。ガラス基材に塗布する場合には、透明性を損なわないという点で、ディッピング法が好ましい。乾燥工程を促進するために、加熱してもよい。通常

[0010] Content of fluorocarbon silane in aqueous emulsion, 0.1 weight% and preferably 2 to 20 wt%, furthermore is preferably 7 to 15 wt% at least. When it is less than 0.1 weight%, water repellency is insufficient, when it becomes more than 20 wt%, stability of aqueous emulsion is difficult to be acquired. molar proportion of silicate for fluorocarbon silane is 0.3 to 10. When molar proportion is smaller than 0.3, heat resistance of coating layer is the insufficient, when on one hand, it is larger than 10, aqueous emulsion does gelation and heat resistance of coating layer is impaired. In order from point, ease of handling of aqueous emulsion, stability to obtain the aqueous emulsion, molar proportion of silicate for fluorocarbon silane 0.3 to 5 is desirable, the 0.4 to 2 furthermore is desirable. weight ratio of fluorocarbon silane in aqueous emulsion and surfactant which is used for the formation of its hydrolysate is 1:1 to 10:1, is preferably 10:2 to 10:5, furthermore is the preferably 10:3. When ratio of surfactant is too low, it is not possible to maintain the aqueous emulsion at stability, when ratio is too high, after drying hydrophilic group cannot be easy to remain offer satisfactory water repellency, on substrate.

[0011] These inventors, coating and drying doing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion in substrate, the coating layer which it formed being 350 °C, in order to make kind of heat resistance where also rear of 5 hours passage maintains water repellency, in the surprising fact, discovered fact that it is necessary to adjust pH of the aqueous emulsion alkalinity. Extent and heat resistance whose value of pH is high improve, it is undesirable to adjust pH 11 or more. However, in order to form hydrolysate of fluorocarbon silane as surfactant,



When nonionic surfactant which is displayed by is used, it understood that heat resistance water-repellent coating layer is acquired by adjusting pH of aqueous emulsion 4 or more. Furthermore you adjust pH making use of ammonia water or other suitable alkali aqueous emulsion of this invention, pigment and shooting organism agent, can contain the ultraviolet absorber, and antioxidant or other additive, in characteristic of aqueous emulsion and range which does not exert influence on heat resistance of coating layer.

[0012] Substrate which is used with this invention, is useable substrate under aluminum, the stainless steel or other metal sheet, glass sheet, ceramic tile, brick, concrete and stone or other high temperature condition. It applies aqueous emulsion to substrate, with known method such as dipping method, spray method and spin coating method. When it applies to glass substrate, in point that, dipping method is desirable it does not impair transparency. It is possible to heat in order to promote

乾燥は100～300℃の温度範囲で1～24時間にわたり行われる。水性エマルジョンを塗布乾燥した基材は、必要に応じて、乾燥後水で洗浄し、残留している界面活性剤を除去する。

## [0013]

【実施例】本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は本実施例のみに限定されるものではない。以下の実施例および比較例において使用された水性エマルジョンは、水に界面活性剤を溶解し、ついで、慣用の搅拌技術により搅拌しながらフルオロカーボンシランをゆっくりと添加し、フルオロカーボンシランの自己縮合を抑制し加水分解された状態に保ち、さらに他の成分を添加することにより調製した。|

【0014】(実施例1～3) 使用したフルオロカーボンシラン加水分解物は、 $R_f - (CH_2)_2 - Si\{-(O-CH_2-CH_2-O-CH_3)\}_3$ で表されるものであった。 $R_f$ は $F(CF_2)_kCH_2CH_2$ ( $k=6, 1\sim2$ 重量% ;  $k=8, 62\sim64$ 重量% ;  $k=10, 23\sim30$ 重量% ;  $k=12\sim18, 2\sim6$ 重量%)で表わされるバーフルオロアルキルの混合物である。界面活性剤は、 $R_f-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ で表されるノニオン系界面活性剤を用いた。水性エマルジョン中の含有量は、フルオロカーボンシラン100重量部に対して30重量部とした。シリケートとしては、テトラキス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]シリケート( $Si(DEGM)_4$ )を用いた。 $pH$ は、 $pH$ メータを用いてアンモニア水を加えることにより10.8に調整した。調製された水性エマルジョンを放置し、1週間後に目視によりゲル化あるいは沈殿していないかを観察した。水のようにさらさらの場合を安定とした。次に、基材として、アルミニウム板(2.5cm×5.0cm、厚さ1mmのJ1S1100)を用いて試験片を作成した。水性エマルジョンの塗布は、ディップコーティングにより行った。ディップコーティングは、300mm/分の速度で下げ、その状態で10分待ち、50mm/分の速度で引き上げた。塗布後の乾燥は、200℃で60分間行った。得られた試験片を用いて、塗布表面の透明性を目視観察し、コーティング前と変わらない場合を「透明」とした。また、コーティングを行った基材の表面に純水を滴下し、接触角計(協和界面科学製)により接触角を測定した。水性エマルジョンの安定性、塗布表面の透明性、撥水性をそれぞれ表1に示す。

【0015】(比較例1～4) 比較例1～3は、それぞれ実施例1～3と同様な組成のフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを調製した後、塩酸を用いて $pH$ を2.0に調整した。また、比較例4は、シリ

drying process. usually, drying is done with temperature range of 100 to 300 °C over the 1 to 24 hours. As for substrate which aqueous emulsion coating and drying is done, after according to need and drying is washed with water, surfactant which has remained is removed.

## [0013]

[Working Example(s)] Listing Working Example, you explain this invention, but this invention is not something where is limited in only this working example. While aqueous emulsion which is used in Working Example and Comparative Example below melting the surfactant in water, agitating next, with usual agitation technology it added fluorocarbon silane slowly, controlled selfcondensation of fluorocarbon silane and it maintained at state which hydrolysis is done, it manufactured furthermore by adding other component.

[0014] (Working Example 1 to 3) Fluorocarbon silane hydrolysate which you use was something which is displayed with the  $R_f - (CH_2)_2 - Si\{-(O-CH_2-CH_2-O-CH_3)\}_3$ .  $R_f$  is blend of perfluoroalkyl which is displayed with  $F(CF_2)_kCH_2CH_2$  ( $k=6, 1$  to  $2$  wt%;  $k=8, 62$  to  $64$  wt%;  $k=10, 23$  to  $30$  wt%;  $k=12$  to  $18, 2$  to  $6$  wt%). surfactant used nonionic surfactant which is displayed with  $R_f-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ . content in aqueous emulsion made 30 parts by weight vis-a-vis fluorocarbon silane 100 parts by weight. As silicate, tetrakis (2-(2-methoxy ethoxy) ethyl) silicate ( $Si(DEG M)_4$ ) was used. You adjusted pH, 10.8 by adding ammonia water making use of the pH meter. You observed whether it leaves aqueous emulsion which is manufactured, the gelation or it is not precipitating after 1 week due to visual. Like water case of light touch was made stable. Next, test piece was drawn up as substrate, making use of aluminum sheet (JIS 1100 of 2.5 cm X 5.0 cm and thickness 1 mm). It applied aqueous emulsion, with dip coating. It lowered dip coating, with velocity of 300 mm/min, 10 min waited with state, pulled up with velocity of 50 mm/min. It dried after applying, with 200 °C 60 min. transparency of applied surface visual observation was done making use of the test piece which is acquired, case where it is not different from before coating was done " transparent " with. In addition, pure water was dripped to surface of substrate which did the coating, contact angle was measured due to contact angle meter (Kyowa Interface Science Co. Ltd. (DB 69-270-5080) make). stability of aqueous emulsion, transparency of applied surface, water repellency is shown respectively in Table 1.

[0015] (Comparative Example 1 to 4) Comparative Example 1 to 3 after manufacturing fluorocarbon silane hydrolysate content aqueous emulsion of composition which is similar to respective Working Example 1 to 3, adjusted pH 2.0 making use

ケートを添加せずに水性エマルジョンを調製し、pHを10.8に調整した。水性エマルジョンの安定性、塗布表面の透明性、撥水性をそれぞれ表1に示す。

【0016】

【表1】

例	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
シリケートの種類	Si(DEGM) <sub>4</sub>	—					
水性エマルジョンpH	10.8	10.8	10.8	2.0	2.0	2.0	10.8
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	3	0.5	1	3	—
安定性	安定	安定	安定	安定	不安定	不安定	安定
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	膜付着性が悪い
撥水角(度)	113	119	118	118	125	124	128
350°Cで10時間経過後の撥水角(度)	123	127	118	—	—	—	—
375°Cで10時間経過後の撥水角(度)	122	124	112	34	32	85.5	17.5
400°Cで10時間経過後の撥水角(度)	108	121	87.5	—	—	—	—

【0017】実施例1～3は、350°Cで10時間経過後も、コーティング層表面の撥水角は、エージング前と同等またはそれ以上であり、優れた耐熱性撥水コーティング層が得られたことを示している。組成は実施例1～3とそれ同一であり、pHを2.0に調整した比較例1～3と比較すると、耐熱性において著しい差があることがわかる。また、比較例4は、pHが10.8であってもシリケートを添加しないと、膜の付着性が悪くなることを示している。さらに、実施例1～3を比較すると、モル分率が1のときが最も耐熱性がよいことがわかる。

【0018】(実施例4～7) 10重量%のR<sub>f</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si{-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>}<sub>3</sub>で表される(R<sub>f</sub>はF(CF<sub>3</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(k=6, 1～2重量%; k=8, 6.2～6.4重量%; k=10, 2.3～3.0重量%; k=12～18, 2～6重量%)で表わされる)パーフルオロアルキルの混合物)フルオロカーボンシラン、フルオロカーボンシラン100重量部に対して30重

of hydrochloric acid. In addition, Comparative Example 4 without adding silicate manufactured aqueous emulsion, adjusted pH 10.8. stability of aqueous emulsion, transparency of applied surface, water repellency is shown respectively in Table 1.

[0016]

[Table 1]

[0017] As for Working Example 1 to 3, also rear of 10 hours passage, as for water repellency angle of the coating layer surface, equality to before aging or is above that with the 350 °C, fact that heat resistance water-repellent coating layer which is superior acquires has been shown. composition it is same as Working Example 1 to 3 respectively, when it compares with Comparative Example 1 to 3 which adjusted pH 2.0, it understands that it is considerable difference in heat resistance. In addition, Comparative Example 4, pH being 10.8 unless silicate is added, has shown fact that adhesiveness of film becomes bad. Furthermore, when Working Example 1 to 3 is compared, when molar proportion is 1, it understands that heat resistance is best.

[0018] (Working Example 4 to 7) In order for molar proportion of silicate for nonionic surfactant, and fluorocarbon silane which are displayed with R<sub>f</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>-H of 30 parts by weight (As for R<sub>f</sub> is displayed with F(CF<sub>3</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (k=6, 1 to 2 wt%; k=8, 6.2 to 6.4 wt%; k=10, 2.3 to 3.0 wt%; k=12 to 18, 2 to 6 wt%) mixture of perfluoroalkyl which) fluorocarbon silane which is displayed

量部の  $R_f - C_2H_5CH_2 - O - (CH_2CH_2O)_{11} - H$  で表されるノニオン系界面活性剤、およびフルオロカーボンシランに対するシリケートのモル分率が 1 となるようにテトラキス [2-(2-メトキシエトキシ)エチル] シリケート ( $Si(DEGM)_4$ ) を添加して水性エマルジョンを調製し、pH を 9.8、10.0、11.0、11.6 に調整し、それぞれ実施例 4、5、6、7 とした。水性エマルジョンの安定性、コーティング層の透明性、および撥水性を表 2 に示す。

[0019]

[表2]

例	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
シリケートの種類	$Si(DEGM)_4$	$Si(DEGM)_4$	$Si(DEGM)_4$	$Si(DEGM)_4$
水性エマルジョン pH	9.8	10.0	11.0	11.6
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10
モル分率	1	1	1	1
安定性	安定	安定	安定	安定
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム
透明性	透明	透明	透明	透明
撥水角(度)	120	120	120	120
400℃で10時間経過後の撥水角(度)	82	104	118	120

実施例 4 ~ 7 は、水性エマルジョンがアルカリ性であっても、pH を高くする程、向上した耐熱性を有する撥水性コーティング層が得られる事を示している。

[0020] (実施例 8 ~ 13) 実施例 1 ~ 3 において使用した界面活性剤に代えて、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$  で表されるノニオン系界面活性剤を用いた。さらに、実施例 8 ~ 10 では、水性エマルジョンを調製した後、pH を調整せずにそのまま用い、実施例 11 ~ 13 では、アンモニア水を用いて pH を 10.8 に調整した。結果を表 3 に示す。

(比較例 5 ~ 9) 比較例 5 ~ 9 も、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$  で表されるノニオン系界面活性剤を用いた。さらに、比較例 5 ~ 7 では、塩酸を用いて pH を 2.0 に調整した。比較例 8 および 9 は、シリケートを添加せずに水性エマルジョンを調製し、比較例 9 では pH を 10.8 に調整した。

with  $R_f - (CH_2)_2 - Si\{-O - CH_2CH_2\}_2 - OCH_3\}_3$  of 10 wt%, vis-a-vis fluorocarbon silane 100 parts by weight to become the 1, adding tetrakis (2-(2-methoxy ethoxy) ethyl) silicate ( $Si(DEGM)_4$ ), it manufactured aqueous emulsion, adjusted pH 9.8 and 10.0, 11.0, 11.6, respective Working Example 4, made the 5, 6 and 7. stability of aqueous emulsion, transparency, and water repellency of coating layer are shown in Table 2.

[0019]

[Table 2]

Working Example 4 to 7, aqueous emulsion being alkalinity, extent which makes pH high, has shown fact that water repellency coating layer which possesses heat resistance which improves is acquired.

[0020] (Working Example 8 to 13) Replacing to surfactant which is used in Working Example 1 to 3, it used nonionic surfactant which is displayed with  $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ . Furthermore, with Working Example 8 to 10, after manufacturing aqueous emulsion, without adjusting pH that way it used, with Working Example 11 to 13, it adjusted the pH 10.8 making use of ammonia water. result is shown in Table 3.

(Comparative Example 5 to 9) Also Comparative Example 5 to 9, used nonionic surfactant which is displayed with  $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ . Furthermore, with Comparative Example 5 to 7, pH was adjusted 2.0 making use of hydrochloric acid. Comparative Example 8 and 9 without adding silicate manufactured the aqueous emulsion, with Comparative Example

9 adjusted pH 10.8.

【0021】

【表3】

[0021]

[Table 3]

例	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
シリケートの種類	Si(DEGM) <sub>4</sub>					
水性エマルジョン pH	4.9	4.9	4.9	10.8	10.8	10.8
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	3	0.5	1	3
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	安定
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明
撥水角(度)	120	120	118	114	115	113
375°Cで10時間経過後の撥水角(度)	126	118	123	116	120	118
例	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
シリケートの種類	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>	—	—	
水性エマルジョン pH	2.0	2.0	2.0	4.9	10.8	
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10	10	
モル分率	0.5	1	3	—	—	
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	
透明性	透明	透明	透明	透明	撥付着性が悪い	
撥水角(度)	125	122	113	120	130	
375°Cで10時間経過後の撥水角(度)	20	23	30	107	21	

【0022】実施例8、実施例11および比較例5、実施例9、実施例12および比較例6、実施例10、実施例13および比較例7は、それぞれ組成が同一であり、pHが異なる例であるが、これらの比較から、C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-Hで表される界面活性剤を用いた場合には、pHを4.0以上に調整することにより、優れた耐熱性撥水コーティング層を形成できることを示している。また、比較例8および9は、pHを4.0以上に調整してもシリケートを加えていないと優れたコーティング層が得られないことを示している。

【0023】(実施例14～15) 実施例14および15は、それぞれ実施例1および2と同様に調製した水性エマルジョンを用いた。実施例1および2で使用したアルミニウム板に代えて、ステンレス板(2.5 cm × 5.0 cm、厚さ1mm、グレード304)を用いた。結果を表4に示す。

(比較例10～11) 比較例10および11は、それぞれ実施例14および15と同一の組成の水性エマルジョンを調製し、pHを2.0に調整した。結果を表4に示す

[0022] Working Example 8, Working Example 11 and Comparative Example 5, As for Working Example 9, Working Example 12 and Comparative Example 6, Working Example 10, Working Example 13 and the Comparative Example 7, respective composition is same, is example where the pH differs, but when from these comparisons, surfactant which is displayed with C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>50</sub>-H is used, fact that heat resistance water-repellent coating layer which is superior by adjusting pH 4.0 or greater, can be formed has been shown. In addition, Comparative Example 8 and 9, adjusting pH 4.0 or greater, unless it adds silicate, have shown fact that coating layer which is superior is not acquired.

[0023] (Working Example 14 to 15) Working Example 14 and 15 used aqueous emulsion which is manufactured in the same way as respective Working Example 1 and 2. Replacing to aluminum sheet which is used with Working Example 1 and 2, it used stainless steel plate (2.5 cm X 5.0 cm, thickness 1 mm and grade 304). result is shown in Table 4.

(Comparative Example 10 to 11) Comparative Example 10 and 11 manufactured aqueous emulsion of same composition, as the respective Working Example 14 and 15 adjusted pH 2.0.

result is shown in Table 4.

【0024】

[0024]

【表4】

[Table 4]

例	実施例14	実施例15	比較例10	比較例11
シリケートの種類	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>
水性エマルジョン pH	10.8	10.8	2.0	2.0
フルオロシラン 濃度(重量%)	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	0.5	1
安定性	安定	安定	安定	不安定
基材	ステンレス 304	ステンレス 304	ステンレス 304	ステンレス 304
透明性	透明	透明	透明	透明
撥水角(度)	111	118	113	118
375°Cで10時間 経過後の撥水角(度)	120	131	112	117

【0025】実施例14～15および比較例10～11は、基材としてステンレスを用いた場合には、水性エマルジョンのpHの値にかかわらず、優れた耐熱性撥水コーティング層を形成できることを示している。しながら、水性エマルジョンが同一の組成である実施例14と比較例10および実施例15と比較例11とをそれぞれ比較すると、実施例はエージング前よりも撥水角が大きくなっているのに対して、比較例ではそのような変化が見られないことがわかる。したがって、より温度条件の厳しい環境下で長年にわたり使用される場合には、水性エマルジョンのpHの値がコーティング層の耐熱性に及ぼす影響は大きいものと考えられ、pHを7以上に調整することにより安定な耐熱性を有する撥水コーティング層を得ることができる。

[0025] Working Example 14 to 15 and Comparative Example 10 to 11 when stainless steel is used as substrate, have shown fact that heat resistance water-repellent coating layer which is superior regardless of the value of pH of aqueous emulsion, can be formed. When it does and none, it compares with Working Example 14 and Comparative Example 10 and Working Example 15 and Comparative Example 11 where aqueous emulsion is same composition respectively, Working Example vis-a-vis water repellency angle becoming large in comparison with before aging, with Comparative Example what you cannot see that kind of change understands. Therefore, under environment where temperature condition is harsher when it is used over long year, you can think influence which value of pH of aqueous emulsion causes to heat resistance of coating layer large ones, stability you can acquire water-repellent coating layer which possesses heat resistance by adjusting the pH 7 or greater.

【0026】(実施例16～17)実施例16および17は、それぞれ実施例1および2と同様に調製した水性エマルジョンを用いた。実施例1および2で使用したアルミニウム板に代えて、スライドガラス(2.5 cm × 7.5 cm、厚さ1.2 mm、マツナミ社製ブレクリンガラス(商品名))を用いた。水性エマルジョンの塗布は、実施例1および2と同様にディップコーティングにより行ったが、引き上げ速度を10 mm/分とした。また、塗布表面を光学顕微鏡(400倍)で観察し、何も見えない場合を「透明」とし、目視では何も見えないが顕微

[0026] (Working Example 16 to 17) Working Example 16 and 17 used aqueous emulsion which is manufactured in the same way as respective Working Example 1 and 2. Replacing to aluminum sheet which is used with Working Example 1 and 2, it used slide glass (2.5 cm X 7.5 cm, thickness 1.2 mm and pine common supplied pre Castanea crenata Sieb. et Zucc. glass (tradename)). It applied aqueous emulsion, in same way as Working Example 1 and 2 with dip coating, but the lifting speed was designated as 10 mm/min. "Barely it becomes cloudy" With it did case where haze was verified in addition but, you

鏡観察により曇りが確認された場合を「わずかに曇る」とし、目視でも多少の曇りがわかる場合には「やや曇る」とした。結果を表5に示す。|

(比較例12～13) 比較例12は、実施例16と同一の組成の水性エマルジョンを調製し、pHを2.0に調整した。比較例13は、シリケートを添加しなかった。結果を表5に示す。

## 【0027】

【表5】

例	実施例16	実施例17	比較例12	比較例13
シリケートの種類	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>	Si(DEGM) <sub>4</sub>	—
水性エマルジョン pH	10.8	10.8	2.0	10.8
フルオロシラン 濃度(重量%)	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	0.5	—
安定性	安定	安定	安定	安定
基材	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
透明性	透明	透明	わずかに曇る	やや曇る
撥水角(度)	112	115	108	110
350°Cで5時間経過後の撥水角(度)	101	98	57	6

実施例16～17と比較例12とを比較すると、基材としてガラス板を用いた場合にも、水性エマルジョンをアルカリ性に調整すると、耐熱性が向上することがわかる。また、実施例16～17と比較例13とを比較すると、pHが10.8であってもシリケートが添加されていないと、耐熱性が著しく損なわれることがわかる。

## 【0028】

【発明の効果】以上説明したように、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンのpHを調整した後、基材に塗布乾燥することにより得られたコーティング層は、優れた撥水性および耐熱性を提供することができる。

observe applied surface with optical microscope (400 time), "transparent" with you do case whereis not visible at all, with visual are not visible at all by thermicroscopic observation when some haze understands even with visual, "A little it becomes cloudy" with itdid. result is shown in Table 5.

(Comparative Example 12 to 13) Comparative Example 12 manufactured aqueous emulsion of same composition, as Working Example 16adjusted pH 2.0. Comparative Example 13 did not add silicate. result is shown in Table 5.

## [0027]

[Table 5]

When it compares with Working Example 16 to 17 and Comparative Example 12, when glass sheet is usedas substrate even, when aqueous emulsion is adjusted alkalinity, itunderstands that heat resistance improves. In addition, when it compares with Working Example 16 to 17 and Comparative Example 13, pHbeing, 10.8 unless silicate is added, it understands that the heat resistance is considerably impaired.

## [0028]

[Effects of the Invention] As above explained, after adjusting pH of fluorocarbon silane hydrolysate contentaqueous emulsion, coating layer which is acquired by coating and drying doing in substrate canoffer water repellency and heat resistance which are superior.

# EUROPEAN PATENT OFFICE

# Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06248259 R<sup>1</sup> Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>  
PUBLICATION DATE : 06-09-94

APPLICATION DATE : 01-03-93  
APPLICATION NUMBER : 05039683

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

INVENTOR : KUWATA SATOSHI;

INT.CL. : C09K 3/18 B01F 17/54 C09K 3/00 [R<sup>3</sup> (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]R<sup>4</sup> a Si(R<sup>2</sup>)<sub>3 - a</sub>  
C09K 3/00

TITLE : SILICONE-BASED WATERPROOFING  
TREATMENT AGENT AND METHOD  
FOR WATERPROOFING TREATMENT  
WITH THE SAME

**ABSTRACT :** PURPOSE: To obtain a silicone-based waterproofing treatment agent, excellent in water and oil repellency and fouling resistance and useful as masonry building materials, etc., by dispersing and emulsifying a specific alkyltrialkoxysilane, etc., and a specified emulsifying agent in a specific proportion in water.

**CONSTITUTION:** The treating agent is obtained by dispersing and emulsifying (A) a mixture composed of (i) an alkyltrialkoxysilane of formula I ( $R^1$  is 4-20C monovalent alkyl;  $R^2$  is 1-6C alkoxy) such as butyltriethoxysilane and (ii) a perfluoroalkyl group-containing alkoxy silane of formula II [ $R^3$  is 4-14C perfluoroalkyl;  $R^4$  is H or 1-6C monovalent hydrocarbon; (a) is 0 or 1] such as nonafluorohexyltrimethoxysilane in the presence of (B) an emulsifying agent selected from nonionic and ionic emulsifying agents having 1.5-20 HLB in an amount of 1-50 wt.% [based on the component (A)] in water. The sum total of the components (i) and (ii) is 1-70wt.% based on the whole and the amount of the component (ii) is 0.1-30wt.% based on the component (A). Furthermore, an inorganic substrate is preferably treated with this treating agent.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

15 PAGE BLANK (USPTO)